

\_SEA JP09225810/PN\_

L17 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1997-485014 [45] WPIDS

DNN N1997-404294 DNC C1997-154198

TI Naturally degradable resin particles for abrasion e.g. in ball bearings - comprises polymer based on aliphatic polyester(s) and at least one compound selected from surfactants having lipo- and hydrophilic group, e.g. poly alkylene ether having 2-4C alkyl group.

DC A23 A25 A86 P61

PA (SHMA) SHIMADZU CORP

CYC 1

PI JP 09225810 A 19970902 (199745)\* 6p <---

ADT JP 09225810 A JP 1996-27796 19960215

PRAI JP 1996-27796 19960215

AN 1997-485014 [45] WPIDS

AB JP 09225810 A UPAB: 19971113

Resin particles for abrasion are made of a polymer composition meeting the conditions: (1) containing a polymer (A) based on an aliphatic polyester(s) and at least one compound (B) selected from surfactants having a lipophilic and a hydrophilic group, polyalkylene ethers having a 2-4C alkyl group and derivatives of polyalkylene ethers and having a resistivity of upto  $1 \times 10^{13}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ ; (2) having a m.pt. of main crystals of at least 50 deg. C and an amt. of heat absorbed by crystals on melting of at least 5 J/g and (3) having an Izod impact strength of at least 3 kg.cm/cm.

Preferably the resistivity is upto  $1 \times 10^{12}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ , the m.pt. of main crystals is 100 deg. C or higher, the amt. of heat absorbed by crystals on melting of at least 10 J/g, and the Izod impact strength is at least 5 kg.cm/cm.

USE - The particles are used in abrading metal materials, such as ball bearings and balls for pachinko (Japanese pinball games).

ADVANTAGE - The particles are naturally degradable, cause little breakage and damage of substrates and little electric charging and have high durability.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-225810

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 4 B 31/14			B 2 4 B 31/14	
B 2 4 D 3/28			B 2 4 D 3/28	
C 0 9 K 3/14	5 5 0		C 0 9 K 3/14	5 5 0 K
// B 2 9 B 9/02			B 2 9 B 9/02	
			9/12	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-27796

(22) 出願日 平成8年(1996)2月15日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 松井 雅男

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会  
社島津製作所三条工場内

(74) 代理人 弁理士 西岡 義明

(54) 【発明の名称】 自然分解性の研磨用樹脂粒子

(57) 【要約】

【課題】 自然分解性で環境汚染することが少なく、鋼球などの被研磨物と混合・攪拌して研磨・洗浄したときの耐久性や強度にすぐれ、また火花放電や他の物体への付着などによる静電気トラブルが抑制された、新規研磨用樹脂粒子を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、脂肪族ポリエステルを主成分とする繊維形成性ポリマー (A) と、「界面活性剤、ポリアルキレンエーテル、ポリアルキレンエーテル誘導体」の群から選ばれた一種以上の帯電防止剤 (B) とが混合されており、その体積抵抗率が  $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であり、主たる結晶の融点が  $50^\circ\text{C}$  以上であり、結晶の融解吸熱量が  $5 \text{ ジュール/g}$  以上であり、且つアイソット衝撃強度が  $3 \text{ kg} \cdot \text{cm/cm}$  以上である重合体組成物からなる。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の(1)、(2)および(3)の項目をすべて満足する重合体組成物からなる研磨用樹脂粒子。

(1) 脂肪族ポリエステルを主成分とする重合体(A)と、「親油基と親水基とを有する界面活性剤、炭素数2～4のアルキル基を持つポリアルキレンエーテル、および該ポリアルキレンエーテルの誘導体」の群より選ばれた少なくとも1種の化合物(B)とが混合されており、且つ体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

(2) 主たる結晶の融点が $50^\circ\text{C}$ 以上であり、且つ結晶の融解吸熱量が5ジュール/グラム以上である。

(3) アイゾット衝撃強度が $3 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ 以上である。

【請求項2】体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、主たる結晶の融点が $100^\circ\text{C}$ 以上であり、結晶の融解吸熱量が10ジュール/グラム以上であり、且つアイゾット衝撃強度が $5 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ 以上である、請求項1記載の研磨用樹脂粒子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自然分解性である金属研磨用の新規樹脂粒子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】金属特にボールベアリングやパチンコ玉などの金属球の研磨及び／又は洗浄用に、合成樹脂例えばナイロンからなる粒子(ペレット)が用いられている。例えば使用され汚れたり錆が付いたパチンコ玉は、ナイロン樹脂の粒子と混合・摩擦され、汚れや錆が落とされる。このような金属の研磨及び／または洗浄に用いる樹脂粒子(以下研磨用粒子と記す)としては、従来ナイロンなどの合成樹脂が用いられて来た。しかし、従来の合成樹脂は、自然環境下での分解速度が遅く、また焼却時の発熱量が多いため、自然環境保護の見地からの見直しが必要である。このため、脂肪族ポリエステルからなる自然分解性繊維が開発されつつあり、環境保護への貢献が期待されている。

【0003】しかし脂肪族ポリエステルは、水をほとんど吸わず電気抵抗が高いため、摩擦などで容易に帯電する傾向があり、帯電による火花放電やゴミの付着などの問題が生じ、研磨用粒子には適さない。また脂肪族ポリエステルの中で、耐熱性や強度に優れ最も実用化が期待されるポリ乳酸やポリヒドロキシブチレート(PHB)などは、結晶性が高いため硬く脆く、耐久性や研磨性に劣るという欠点があり、上記研磨用粒子には不適切である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、自然分解性の樹脂からなり、研磨性および耐久性にすぐれた新規研磨用粒子を提供するにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的は、下記の(1)、(2)および(3)の項目をすべて満足する重合体組成物からなる金属研磨用樹脂粒子によって達成される。

(1) 脂肪族ポリエステルを主成分とする重合体(A)と、「親油基と親水基とを有する界面活性剤、炭素数2～4のアルキル基を持つポリアルキレンエーテル、および該ポリアルキレンエーテルの誘導体」の群より選ばれた少なくとも1種の化合物(B)とが混合されており、且つ体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

(2) 主たる結晶の融点が $50^\circ\text{C}$ 以上であり、且つ結晶の融解吸熱量が5ジュール/グラム以上である。

(3) アイゾット衝撃強度が $3 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ 以上である。

【0006】ここで、脂肪族ポリエステルを主成分とする重合体とは、(1)グリコール酸、乳酸、ヒドロキシブチルカルボン酸などのようなヒドロキシアシルカルボン酸、(2)グリコリド、ラクチド、ブチロラクトン、カプロラクトンなどの脂肪族ラクトン、(3)エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオールなどのような脂肪族ジオール、

(4) ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレン/プロピレングリコール、ジヒドロキシエチルブタノールなどのようなポリアルキレンエーテルのオリゴマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレンエーテルなどのポリアルキレングリコール、(5)ポリプロピレンカーボネート、ポリブチレンカーボネート、ポリヘキサンカーボネート、ポリオクタンカーボネート、ポリデカンカーボネートなどのポリアルキレンカーボネートグリコールおよびそれらのオリゴマー、(6)コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸など、脂肪族ポリエステル重合原料に由来する成分を主成分すなわち50重量%以上(特に60%以上)とするものであって、脂肪族ポリエステルのホモポリマー、脂肪族ポリエステル共重合ポリマー、および脂肪族ポリエステルに他の成分、例えば芳香族ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリオルガノシロキサンなどを50重量%以下共重合(ブロック共重合または/及びランダム共重合)したもの及び／又は混合したものをすべて包含する。

【0007】脂肪族ポリエステルの共重合や混合によって変性する目的は、結晶性の低下、融点の低下(重合温度や成型温度の低下)、柔軟性、耐衝撃性や弾性回復性の改良、耐熱性やガラス転移温度の低下または上昇、研磨性、親水性、防汚性や撥水性の改良、自然環境下での分解性の向上または抑制などが挙げられる。

【0008】本発明研磨粒子は、脂肪族ポリエステルの

(3)

主成分とする重合体(A)と、「親油基と親水基とを有する界面活性剤、炭素数2〜4のアルキル基を持つポリアルキレンエーテル、および該ポリアルキレンエーテルの誘導体」の群より選ばれた少なくとも1種の化合物

(B)すなわち制電剤とが混合された、帯電防止性の組成物よりなっている。脂肪族ポリエステルを主成分とする重合体(A)は、前記のように、ホモポリマー、コポリマーおよび混合物のいずれでもよい。

【0009】脂肪族ホモポリエステルは、融点が130℃以上の高融点型と融点が130℃未満の低融点型の二つに大別される。高融点(硬質)型の例としては、ポリL-乳酸(融点約175℃)、ポリD-乳酸(同約175℃)、ポリグリコール酸(同約230℃)、ポリヒドロキシブチレート(同約180℃)などが挙げられ、いずれも硬く脆い。低融点(軟質)型の例としては、ポリカプロラクトン(同約60℃)、ポリエチレンアジペート(同約44℃)、ポリエチレンスベレート(同約64℃)、ポリエチレンセバケート(同約72℃)、ポリエチレンジカメチレート(同約85℃)、ポリブチレンサクシネート(同約116℃)、ポリブチレンアジペート(同約69℃)、ポリブチレンセバケート(同約65℃)、ポリヘキサメチレンセバケート(同約75℃)などが挙げられ、いずれも柔らかく耐衝撃性に優れる。高融点型ホモポリマーは、前述のように結晶性が高く、硬く脆く耐衝撃性に劣ることが多いので、第二成分や第三成分を共重合又は/及び混合して結晶性を低下させたり可塑化(柔軟化)し、例えばガラス転移点を常温以下に低下させて、耐衝撃性を改良したものが、重合体

(A)として好ましく用いられる。可塑剤として、例えばジメチルテレフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルアジペート、ジオクチルアジペートなどのジカルボン酸エステルその他の周知の可塑剤も好ましく用いられる。もちろん、上記軟質型と硬質型の成分のブロック又はランダム共重合物又は/及び混合物も、融点、結晶の融解吸熱量および衝撃強度が前期範囲のものは、重合体(A)として好ましく用いられる。

【0010】重合体の融点は、走査型示差熱量計(DSC)を用い、試料約10mg、昇温速度10℃/minの条件で測定した結晶の熔融による吸熱ピークの極値(中心値)の温度を言う。結晶の熔融ピークが複数ある時は、最も高温のものとする。重合体の融解吸熱量は、DSCの測定において、熔融によるすべての吸熱ピークの全吸熱量の積分値である。

【0011】耐熱性や強度の観点からは、融点は50℃以上である必要があり、100℃以上が特に好ましく、130℃以上が最も好ましい。同様に耐熱性や強度の観点から、結晶の融解吸熱量は、5ジュール(J)/グラム(g)以上が必要であり、10J/g以上が好ましく、20J/g以上が最も好ましい。

【0012】一方、研磨粒子の耐久性の見地からは、衝撃強度は3kg・cm/cm以上が必要であり、4kg・cm/cm以上が特に好ましく、5kg・cm/cm以上が最も好ましい。ここで衝撃強度(衝撃値)は、成型機により、幅6.35mmの切り欠き付き試験片を作成し、ASTM D-256アイゾット衝撃試験法に準じて測定し、幅1cm当たりの衝撃エネルギー値を求めたものである。

【0013】本発明研磨粒子は、重合体(A)と化合物(B)すなわち制電剤(帯電防止剤)との混合物よりなる。制電剤(B)は、親油基と親水基とを有する界面活性剤、炭素数2〜4のアルキル基を持つポリアルキレンエーテルおよびその誘導体より選ばれた1種以上のものである。親油基はアルキル基、アルキルアリル基、芳香核をもつものなどが広く用いられ、親水基はエーテル結合、水酸基、アミノ基、アミド結合、カルボキシル基(金属塩)、スルホン基(金属塩)、硫酸基(金属塩)、リン酸基(金属塩)などが広くもちいられる。

【0014】制電剤(B)と重合体(A)とは、その相互親和性が高いと混合状態が、微細、均一かつ安定になり、制電性および混合物の力学的性質などが高められるので望ましい。両者の親和性を高めるため、制電剤の有効成分であるポリアルキレンエーテルや極性基などを共重合により導入したポリエステルが重合体(A)として特に好ましく用いられる。同様に、制電剤の中に脂肪族ポリエステルの成分、特にそのセグメントを共重合したものが好ましく用いられる。すなわち、制電剤(B)と重合体(A)とは、共通のセグメントや基を持つことが好ましい。ここでセグメントは、分子鎖の一部を言い、重合度2〜20程度のオリゴマー級のものから、重合度20以上のポリマー級のもののまでを包含する。

【0015】例えば、ポリ乳酸にポリエチレングリコールを1〜30%程度、特に3〜15%ブロック共重合したものを重合体(A)とし、ポリエチレングリコールを有効成分とする制電剤(B)と組み合わせると、両者はポリエチレングリコールという共通セグメントを持つため、相互親和性が高く好ましい。同様に、ポリエチレングリコールにポリ乳酸を1〜20%程度、特に3〜15%ブロック共重合した制電剤(B)と、ポリ乳酸を主成分とする重合体(A)とは、ポリ乳酸を共通セグメントとして持つため、親和性が高く好ましい組み合わせである。両者が共通して持つセグメントの重量比率は、1%以上が好ましく、3%以上が特に好ましく、5〜20%程度が最も広く用いられる。同様に、共通の基としてエステル結合、エーテル結合、アルキル基、ポリアルキレンアルキレートセグメントなどを持たせることも比較の容易である。

【0016】制電剤(B)の一つの有効成分は、炭素数2〜4のポリアルキレンエーテル、すなわちポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレ

(4)

ンエーテル、およびそれらを成分とする共重合体（オリゴマーを含む）である。なかでもポリエチレングリコールは最も導電性が高いので良く用いられ、次にポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコール共重合体が用いられることが多い。ポリブチレンエーテルは、それ自体は電気伝導度が低い、他の成分と組み合わせ、良好な制電性を得ることができる。また上記ポリエーテル類の変性体や誘導体、たとえば親水基や極性基例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、4級アンモニウム塩、アミド基、尿素基、ウレタン基、スルホン基、硫酸基、リン酸基、などを持ち、電気伝導度が高い化合物を混合したり、共重合その他の方法で化学的に結合して、導電性を強化したもの、本発明の制電剤として特に好ましい。同様に、脂肪族ポリエステルとの親和性を高めるために、各種の親油成分、例えばアルキル基、アルキルアリル基、アルキルエステル基、ポリエステルセグメントなどをポリエーテルに結合した誘導体も、制電剤として好ましい。

【0017】制電剤（B）は、低分子型と高分子型に大別される。低分子型は、分子量2000程度以下の界面活性剤であり、親水基によってノニオン型、アニオン型、カチオン型、両性型などに分類されるが、一般に導電性に優れ、いずれも本発明の目的に応用可能である。界面活性剤の親油基は、特に限定されないが、脂肪族ポリエステルと親和性が高いもの、たとえば直鎖または側鎖を持つ飽和または不飽和アルキル基、アルキルアリル基、エステル結合を持つものなどが好ましい。界面活性剤の親水基も特に限定されないが、エーテル結合、水酸基のほか、カルボキシル基、アミノ基、スルホン基、硫酸基、リン酸基など前記極性基の1種または2種以上をもつものが好ましく用いられる。

【0018】高分子型は、分子量2000程度以上、特に5000以上のものであり、多くの場合、分子量1万～30万程度のもの、中でも分子量2万～20万のものが広く用いられる。高分子型は、ポリエーテル、ポリエーテルと他の成分とが結合したもの、およびポリエーテルと他のポリマーとの共重合体などが好ましく用いられる。共重合する場合、重合体（A）との親和性に留意し、前記のように例えば共通のセグメントを導入することが特に好ましい。

【0019】重合体（A）と制電剤（B）との混合物は、十分な制電性を発揮するために、高い電気伝導度を持つこと、すなわち20℃、40％RHにおいて体積抵抗率（比抵抗）が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが必要であり、 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が最も好ましく、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲が最も広く用いられる。ポリエチレングリコールのホモポリマー（未変性）の20℃、40％RHでの比抵抗は $6 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、これを脂肪族ポリエステルに混合して、上記範囲の比抵抗を

持つ制電性ポリマー（1）を製造することは容易である。（制電成分を含み通常の脂肪族ポリエステルは、比抵抗 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の絶縁体である）。また、ポリアルキレンエーテルを有効成分とする制電剤に、例えばアルキルベンゼンスルホン酸ソーダのような極性基を持つ化合物（界面活性剤）を1～50％、多くの場合3～40％混合して、その導電性を2～100倍程度、又はそれ以上に高め、制電性を大幅に改良することが出来る。

10 【0020】重合体（A）と、制電剤（B）との混合率、混合方法や混合構造は、特に限定されない。混合はニーダー、攪拌機付きの容器、スクリュウ押出機、2軸混練押出機などの機械的攪拌装置を用いても良く、流れの案内装置により流体の分割と合流を多段的に繰返す静止混合器を用いてもよく、両者を併用してもよい。静止混合器の具体例としては、本発明者らが特公昭47-15526、同47-15527、同47-15532、同47-15528、同47-15533、同47-15533などに開示したものや、特開昭47-34166に開示されたものなどが挙げられる。

【0021】混合構造または分散形態は一方（例えば重合体（A））の中に、他成分（例えば制電剤（B））が粒子状に分散されていてもよく、多数の細い繊維状、層状、薄膜状その他の連続構造で分散されていてもよく、複数種類の構造が混在していても良い。一般に低分子型の制電剤を用いると、粒子状の混合構造が得られることが多い。高分子型の制電剤を用いると、機械的攪拌法では、微細な粒子状の混合構造が得られ、静止混合装置を用いて混合し、そのまま機械的攪拌をせずに成型（粒子化）すれば、母体（マトリクス）ポリマー中に制電剤が薄層状や微細な繊維状に分散された連続混合構造を持つ研磨用粒子が得られる。粒子状の混合構造は、成型時の分子配向によって粒子が延ばされ、研磨用粒子中では、多数の細長い針状の分散形態となることも多い。一般に、制電剤が連続構造を形成すると電気伝導性が高く、非連続構造に比べて、成型物の制電性が格段に優れ、少量の混合率（例えば粒状又は針状の分散構造の1/10程度）で十分であることが多い。

【0022】制電剤の混合率は特に限定されないが、低分子型の場合、0.1～5％程度、特に0.2～2％の範囲が好ましいことが多い。混合率が大きすぎると、制電剤のブリードアウト現象が甚だしくなりトラブルの原因になる傾向がある。なお低分子（界面活性剤）型の制電剤は、多くの場合、ポリマー中を拡散して表面に滲出し、薄い表面被膜（連続性）を形成して効果を発揮すると推測される。

【0023】高分子型で連続構造の場合、制電剤の混合率は、多くの場合、0.2～5％、特に0.5～3％程度で十分である。一方、高分子型の粒子状、針状などの非連続構造では、制電剤の混合率は3％以上、特に5～

(5)

30%程度必要ことが多い。前記のように、制電剤と重合体(A)との親和性(混和性)が高いほど、微細、均一かつ安定な混合構造が得られ、制電性や力学的性質が優れ好ましい。

【0024】重合体(A)の分子量は、特に限定されない。しかし、優れた強度、耐衝撃性、耐磨耗性などを得るために、重合体(A)の分子量は、5万以上が好ましく、7万~30万が特に好ましく、10万~20万が最も広く用いられる。

【0025】本発明の研磨用樹脂粒子の大きさや形は、特に限定されない。例えば形は、円柱状、楕円柱状、多角柱状、球状、ラグビーボール状、円板状、多角形板状、それらに類似する形とすることが出来る。大きさは、直径、長さ、厚さなどが1mm~6mm程度、特に1.5~4mm程度のものが好ましく用いられる。

【0026】本発明の研磨用樹脂粒子の製造法は、特に限定されないが、例えば熔融した重合体組成物を円形または非円形のノズルより押し出し、水などで冷却固化して例えば直径2~5mm程度のストランドとした後、切断して円柱状その他の粒子としてもよく、厚さ1~3mm程度の板又はシート状に押し出し成型した後、切断して4角形その他の板状粒子としてもよく、ノズルより冷却水中に押し出すと同時に切断し、角部が丸まった形や球状の粒子としてもよい。粒子とした後、低分子型(界面活性剤型)制電剤をしみこませてもよいが、粒子成型以前に低分子型又は/及び高分子型の制電剤を混合してもよい。

【0027】本発明研磨用粒子には、各種顔料、染料、着色剤、撥水剤、吸水剤、難燃剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属粒子、無機化合物粒子、無機研磨剤粒子(例えばダイヤモンド、炭化珪素、シリカ、酸化チタン、アルミナ、滑石など)、結晶核剤、滑剤、可塑剤、抗菌剤、香料その他の添加剤を混合することが出来る。

【0028】本発明研磨用粒子は、例えばボールベアリング、パチンコ玉などの被研磨物と接触、摩擦することにより、それらの金属成型品の表面を研磨、洗浄することが出来る。例えば、金属の球と研磨用樹脂粒子とを容器中で混合、攪拌してもよく、混合後、溝や筒状の通路を通過させてもよい。それらの工程で帯電が顕著であれば、火花放電や研磨用粒子の壁面への付着などによるトラブルが発生する恐れがある。研磨した後、研磨用粒子はふるい、重力、遠心力、磁気などで金属と分離し、必要に応じて洗浄、添加剤を再付与され、再使用される。これらの工程で、研磨用粒子は、破碎されたり損傷されることが少ないことが必要であり、そのため耐衝撃性が高く、結晶性であり且つ融点がある程度高いことが望ましい。

【0029】

【実施例】以下の実施例において、%、部は特に断らな

い限り重量比である。脂肪族ポリエステル分子量は、試料の0.1%クロロホルム溶液のGPC分析において、分子量1000以下の成分を除く高分子成分の分散の重量平均値である。

【0030】体積抵抗率(比抵抗) $\sigma$ は、射出成型して得た幅約2cm、厚さ約3mm、長さ約5cmの試験片の両端面に導電性接着剤を塗布し、それを電極として直流100Vを印加し、1分後の電気抵抗の測定値Rより、 $\sigma = SR/L$ の式で求める。ここでSは試験片の断面積( $\text{cm}^2$ )、Lは試験片の長さ(cm)である。測定室の温湿度は20℃、40%RHで、試験片をそこに24時間以上放置した後、測定した。

【0031】[実施例1] 分子量4.5万、両末端が水酸基のポリエチレングリコール(PEG)92部、L-ラクチド8部、オクチル酸錫100ppm、チバガイギー社の酸化防止剤イルガノックス1010、0.1部を混合し、窒素雰囲気中190℃で12分間、2軸押出機中で熔融攪拌重合して、PEG/ポリ乳酸=約92/8のブロック共重合体の制電剤AS1を得た。制電剤AS1は約8%のポリ乳酸セグメントを持ち、分子量は約4.8万である。

【0032】上記PEGにドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ20%を混合し200℃熔融状態で十分真空(1Torr以下)脱水し、常圧に戻し更に上記イルガノックス0.1%を混合したものを、制電剤AS1の重合後、AS1に対して30%熔融混合して制電剤AS2を得た。制電剤AS1は融点44℃、比抵抗 $3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、制電剤AS2は融点43℃、比抵抗 $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0033】ポリブチレンサクシネート(PBS)とポリブチレンアジペート(PBA)の4/1(モル比)ランダム共重合体で、融点88℃、分子量12万で両末端が水酸基のもの30部、L-ラクチド70部、オクチル酸錫100ppm、チバガイギー社の酸化防止剤イルガノックス1010、0.1部を混合し、窒素雰囲気中190℃で7分間、2軸混練押出機中で熔融攪拌重合し、続いて第2の2軸混練押出機中で上記制電剤AS1を7%熔融混合した後、円形ノズルより押し出し、水中で冷却ストランド化後、切断してチップC1を得た。チップC1を乾燥後さらに140℃窒素雰囲気中で4時間処理(固相重合)して、ポリ乳酸と[PBS/PBA共重合体]とのブロック共重合体で制電剤AS1を7%混合したポリマーのチップC2を得た。チップC2の分子量は121000、[PBS/PBA共重合体セグメント]の含有率は約30%、融点は168℃と82℃との2つが観測されたが168℃を代表値とする。チップC2の融解吸熱量(両ピーク合計)は46J/g、形状は直径2.5mm、長さ3mmの円柱状である。チップC2を射出成型して付試験片を作成し、アイゾット衝撃試験および電気抵抗を測定した結果、衝撃強度は5.3

(6)

$\text{kgf} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ 、比抵抗は  $9 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

【0034】チップC2とほぼ同様にして、但し制電剤としてAS2を用いて得たものをチップC3とする。チップC3の融点、融解吸熱量、形状・大きさはチップC2と同じであり、分子量は120000、衝撃強度は  $5.2 \text{ kgf} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ 、比抵抗は  $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

【0035】比較のため、チップC2と同様にして、但し[PBS/PBA共重合体]を用いないで得た、ポリ乳酸ホモポリマーに制電剤AS1を7%混合したものをチップC4とする。チップC4の融点は175℃、融解吸熱量は  $55 \text{ J} / \text{g}$ 、衝撃強度は  $2.3 \text{ kgf} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ 、比抵抗は  $3 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

【0036】同じく比較のため、チップC2と同様にして、但し制電剤AS1を用いないで得たものをチップC

5とする。チップC5の融点はチップC2と同じであり、融解吸熱量は  $56 \text{ J} / \text{g}$ 、衝撃強度は  $5.2 \text{ kgf} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ 、比抵抗は  $6 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

【0037】上記チップC2～C5に対しそれぞれパチンコ玉を体積比1/1で混合し、それを直径30cm、回転速度30rpmのボールミルに入れ、24時間回転・攪拌した後チップを取り出しその破碎状態を調べた。また各チップを内径2.5cm、厚さ2mm、傾斜45°、長さ3mの透明塩化ビニルチューブを通過させたときのチップの内面への付着状態を観察した。その結果を表1に示す。表1に見るように、本発明によるチップC2、C3は比較例のチップC4、C5に比べて、混合・攪拌による破碎が少なく、またビニルチューブの通過がスムーズなどの特長が明らかである。

【0038】

【表1】

チップ	破碎状態	チューブ通過性	備考
C2	殆ど破碎されず	良 好	本発明
C3	殆ど破碎されず	良 好	本発明
C4	破碎顕著	良 好	比較例
C5	殆ど破碎されず	不良、内面付着顕著	比較例

【0039】

【発明の効果】本発明によって、自然分解性でありまた燃焼時の発熱が少ないため環境汚染することが少なく、しかも比重の大きい金属球などと混合・接触させて洗浄・研磨する際に破碎や損傷が少なく耐久性に優れ、他方摩擦などにより帯電することが少なく、火花放電や他の物体への付着などの現象が少ないという特長をもつ、新規な研磨用樹脂粒子が提供可能となり、環境保護に貢献

することが期待される。なお、本発明研磨用粒子は使用後土壌中、堆肥中、水中などで分解し、分解物は微生物や植物に利用される。すなわち堆肥や土壌中に混合すると、肥料や作物の成長に寄与すると期待される。

【0040】いうまでもなく、ポリ乳酸を主成分とする脂肪族ポリエステルは、農産物を主原料とするため、石油を原料とする合成樹脂に比べ、大気中の炭酸ガス増加を抑制することも明らかである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C08J 3/12

C08L 67/00

71/02

B29K 67:00

識別記号

CFD

LPF

ZAB

LQE

庁内整理番号

FI

C08J 3/12

C08L 67/00

71/02

技術表示箇所

CFDA

LPF

ZAB

LQE